

Ref. AE

Mandich 9-10  
Serial No. 09/912,129  
Filing Date: July 24, 2001

99c151-5

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平 5 - 2 4 8 7 3

(43) 公開日 平成 5 年 ( 1 9 9 3 ) 2 月 2 日

(51) Int. Cl. <sup>5</sup>	識別記号	庁内整理番号	F 1	技術表示箇所
C03B 37/014		Z 7224-4G		
G02B 6/00	356	A 7036-2K		

審査請求 未請求 請求項の数 2 (全 5 頁)

(21) 出願番号 特願平 3 - 1 8 4 5 8 7  
(22) 出願日 平成 3 年 ( 1 9 9 1 ) 7 月 2 4 日

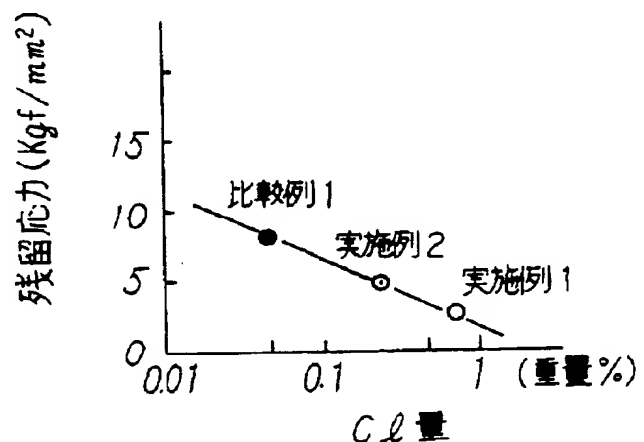
(71) 出願人 0 0 0 0 0 2 1 3 0  
住友電気工業株式会社  
大阪府大阪市中央区北浜四丁目 5 番 3 3 号  
(72) 発明者 大賀 裕一  
神奈川県横浜市栄区田谷町 1 番地 住友電  
気工業株式会社横浜製作所内  
(72) 発明者 石川 真二  
神奈川県横浜市栄区田谷町 1 番地 住友電  
気工業株式会社横浜製作所内  
(74) 代理人 弁理士 内田 明 (外 2 名)

(54) 【発明の名称】 光ファイバ用ガラス母材の製造方法

(57) 【要約】

【目的】 石英系光ファイバの製造方法に関し、特に純石英ガラスをコアとする光ファイバにおいてコア内の残留応力を低減する方法を提供する。

【構成】 石英を主成分とする多孔質母材を脱水処理および透明ガラス化してガラス母材を得る方法において、該脱水処理工程および／又は透明ガラス化工程においてハロゲン系ガスを含む雰囲気中で加熱処理することにより石英ガラス中にハロゲンを 0. 1 ~ 1 重量%含ませ、これにより得られたガラス母材を光ファイバのコアとして用いることを特徴とする光ファイバ用ガラス母材の製造方法であり、ハロゲンとしては塩素が特に好ましい。このように作成したコアは残留応力が小さく、比屈折率差、 $\lambda_c$ 、MFD 等の設定値からの変動が少ない。



## 【特許請求の範囲】

【請求項 1】 石英を主成分とする多孔質母材を脱水処理および透明ガラス化してガラス母材を得る方法において、該脱水処理工程および／又は透明ガラス化工程においてハロゲン系ガスを含む雰囲気中で加熱処理することにより石英ガラス中にハロゲンを 0. 1 ～ 1 重量% 含ませ、これにより得られたガラス母材を光ファイバのコアとして用いることを特徴とする光ファイバ用ガラス母材の製造方法。

【請求項 2】 上記ハロゲンが塩素であることを特徴とする請求項 1 記載の光ファイバ用ガラス母材の製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【 0 0 0 1 】

【産業上の利用分野】 本発明は石英系光ファイバ母材の製造に関するものであり、特に純石英系ガラスをコアとする光ファイバの製造に適用してコア内の残留応力を低減して製造できる方法に関するものである。

## 【 0 0 0 2 】

【従来の技術】 光ファイバ用母材を大量生産する一般的な方法として VAD (Vapor Phase Axial Deposition) 法が知られている。VAD 法は、回転する出発部材例えばガラス棒の上に酸水素炎中で生成したガラス微粒子を堆積させて円柱状の多孔質母材を作り、この多孔質母材を焼結して透明な光ファイバ用ガラス母材を製造する方法である。VAD 法において、多孔質母材を焼結し、透明ガラス化するには、母材を不活性気体雰囲気中で 1600℃ 以上に加熱する必要がある。また水分の混入があると得られる光ファイバの通信波長域における損失特性が損なわれるため、通常透明化前または透明化と同時に多孔質母材を脱水することが行われる。脱水処理として多孔質母材を塩素系ガスを添加した不活性ガス雰囲気中で高温加熱処理する方法が知られている。

## 【 0 0 0 3 】

【発明が解決しようとする課題】 ところで、近年特に光ファイバの低損失化の観点から、コアに純粋石英ガラス、クラッドにフッ素添加石英ガラスを用いたシングルモードファイバが有望視されている。純粋石英をコアとする光ファイバは、コアに  $GeO_2$  を添加しないことから、散乱損失を低減できて、低損失化には極めて有利である。ところが、純粋石英コア-フッ素添加石英クラッドからなる光ファイバの場合、断面積の小さなコア部の粘性がクラッド部より大きいため、線引時の張力の大部分がコアにかかることになり、その結果、ガラス固化時にはコア部に引張応力が残り、種々の不具合が生じていた。つまり引張応力によりコア部の屈折率が低下（光弾性効果）してコア-クラッド間の比屈折率差が低下する結果、プリフォームの段階で予想した  $\lambda_c$ （カットオフ波長）、MFD（モールドフィールド径）、 $\lambda$ （零分散波長）にずれが生じるとともに、引張応力の残留は

製造条件（線引条件）にも強く依存するため、条件安定化に非常に注意する必要がある。本発明は、以上のような純粋石英コア-フッ素添加クラッド構造のファイバの問題点を解決し、設計した構造の光ファイバ用母材を製造できる方法を提供することを目的としてなされたものである。

## 【 0 0 0 4 】

【課題を解決するための手段】 本発明者らは上述したところに鑑み、コアとなる純粋石英ガラスの粘性を下げることに、クラッドとなるフッ素添加石英ガラスの粘性との差を相対的に小さくし、これにより線引時のコアへの応力集中を緩和させようと考え、種々検討の結果、純粋石英ガラス中に微量のハロゲンを含有させることで問題が解決できることを見出し、本発明に到達した。すなわち、上記問題を解決する本発明は、石英を主成分とする多孔質母材を脱水処理および透明ガラス化してガラス母材を得る方法において、該脱水処理工程および／又は透明ガラス化工程においてハロゲン系ガスを含む雰囲気中で加熱処理することにより石英ガラス中にハロゲンを 0. 1 ～ 1 重量% 含ませ、これにより得られたガラス母材を光ファイバのコアとして用いることを特徴とする。本発明において石英ガラス中に含有させるハロゲンとしては、塩素が特に好ましい。

## 【 0 0 0 5 】

【作用】 前記した純粋石英ガラスの粘性の影響を調べるためにハロゲンとしては Cl を代表として用いて、石英ガラス中の Cl 量をイオンクロマトグラフ法で分析し、定量化するとともに、該石英母材をコアとして、シングルモードファイバを製造して、構造（ $\lambda_c$ , MFD）、残留応力及びファイバの屈折率分布からコアとクラッドの比屈折率差を測定した。Cl 量が多くなるにつれ、ファイバ内の残留応力は小さくなり、その結果コアとクラッドと比屈折率差はプリフォーム状態で測定した値に近づくことが明らかとなった（図 1 及び図 2）。また、ファイバ構造（ $\lambda_c$ , MFD）もプリフォーム段階での予測値にほぼ一致した（図 3）。以上のことから、純粋石英ガラス中の Cl 量を多くすることにより、石英ガラスの粘性を下げるができるので、ファイバ構造がプリフォーム段階での予測値からずれることはなくなり、また線引条件に対する依存性も緩和されることから、純粋石英コアシングルモードファイバを製造するのに非常に有効に作用する。純粋石英ガラス中の Cl 量は、0. 2 重量% ～ 1 重量% であることが好ましい。0. 1 重量% 未満では Cl 含有の効果が発現せずプリフォーム段階での予測値から大きくずれるため好ましくない。また、ほぼ 1 重量% の含有量でプリフォームの予測値とほぼ一致するのでこれを越えての含有は不要である。なお、石英ガラスの粘性を下げる作用を有する他のハロゲン元素の添加の場合も同様であった。フッ素は屈折率を下げる作用も有するので、フッ素を添加する場合にはコアへの添加量以

上にクラッドにフッ素を添加する必要がある。その他ヨウ素 (I)、臭素 (Br) も有効であるが、脱水作用が一番大きく、屈折率への影響がない点では塩素系ガスを用いることが有利である。塩素系ガスとしては、例えば  $\text{Cl}_2$ 、 $\text{CCl}_4$ 、 $\text{SiCl}_4$ 、 $\text{SOCl}_2$ 、 $\text{SCl}_2$  等を挙げることができる。ただし、例えば脱水処理だけ塩素系ガスを用いて行い、透明化処理では他のハロゲン系ガスを用いる、あるいは脱水処理は他のハロゲン系ガスを用いて透明化処理は塩素系ガスを用いることも可能である。

【0006】実際に、純石英ガラス中にハロゲンを0.1重量%~1重量%の範囲内で含有させるには、ハロゲン化物の中から適当なものを選択し、ハロゲン化物とHe等の不活性ガスからなり常圧~3kg/cm<sup>2</sup>程度の加圧の雰囲気下、温度1000℃~1700℃の範囲で加熱して多孔質母材と反応させ、透明ガラス化する。具体的には、多孔質母材をハロゲン化物ガスを含む雰囲気中で加熱処理するのは、a) 多孔質母材の脱水処理工程、b) 多孔質母材の透明ガラス化処理工程、c) 脱水処理工程および透明ガラス化処理工程、のa)~c)のいずれで行ってもよく、特に好ましくはa)又はc)である。添加量の制御は、ガス濃度、処理温度等の調整で可能であるが、本発明者らの実験では調整の幅はせいぜい1.5倍程度までであった。むしろハロゲン化物ガスの種類の選択の方が添加量の調整には有効であり、例えば塩素ガス使用では0.2~0.4重量%であったのが、 $\text{SiCl}_4$  ガスを使用すると0.5~0.8重量%となった。つまり、含有量は使用するガス種により大きく変化させることが可能である。なお、本発明に用いる多孔質母材としてはこの種の技術分野で公知の手段により作成されたものを用いることができ、例えばVAD法、OVD法等の気相合成による多孔質母材が挙げられるが、これに限定されるものではない。多孔質母材のカサ密度も特に限定されるところはないが、一般的には0.2~0.4g/cm<sup>3</sup>程度である。また、上記説明では純石英の多孔質体を示したが、石英を主成分とする多孔質体であればよい。

【0007】

【実施例】

実施例1

まず図5に示したようにVAD法によって垂直に支持された出発部材3の下端にバーナ2を対向させ、このバーナ2内に $\text{SiCl}_4$  1400cc/分を供給し、またHe 35リットル/分、 $\text{O}_2$  35リットル/分、Ar 10リットル/分を供給して、 $\text{SiO}_2$  ガラス微粒子 (多孔質母材) 1を出発部材3の下端に堆積させた。得られた多孔質母材は直径125mmφ、長さ500mmであった。該多孔質母材を図6に示す炉管5とヒータ4を有する焼結炉内に挿入した。密閉系内に挿入された多孔質母材1は1200℃に維持された炉内にHe 10リットル

ル/分、ハロゲン化物ガス (塩素系ガス) として $\text{SiCl}_4$  200cc/分を供給し、脱水処理した。引き続き炉温を1600℃に昇温し、He 10リットル/分、 $\text{SiCl}_4$  200cc/分を供給してコア用透明ガラスロッドを得た。この母材のCl量をイオンクロマトグラフ法で分析したところ、0.8重量%であった。次にこのコアロッドを直径5mmに延伸したのち、その周りに外付け法により $\text{SiO}_2$  ガラス微粒子を140mm厚に堆積させた。該母材を1350℃に維持された炉内に挿入し、He 10リットル/分、 $\text{SiF}_4$  300cc/分を供給して、フッ素添加した後、同雰囲気にて炉温を1550℃に昇温して透明ガラス化した。こうして得られたコアークラッドを有する母材を外径125μmのファイバにし、特性を調べた。図4は得られたファイバの屈折率分布を示す。

【0008】実施例2

実施例1と同様の方法にて、塩素系ガスとして $\text{Cl}_2$  を用い、純粋石英ガラスを作成した。脱水処理、透明化処理の際の炉内雰囲気はHe 10リットル/分、 $\text{Cl}_2$  200cc/分である。この母材のCl量は0.3重量%であった。次にこのコアロッドを直径5mmに延伸したのち、その周りに外付け法により $\text{SiO}_2$  ガラス微粒子を140mm厚に堆積させた。該母材を1350℃に維持された炉内に挿入し、He 10リットル/分、 $\text{SiF}_4$  300cc/分を供給して、フッ素添加した後、同雰囲気にて炉温を1550℃に昇温して透明ガラス化した。こうして得られたコアークラッドを有する母材を外径125μmのファイバにし、特性を調べた。

【0009】比較例1

実施例1と同様の方法にて、塩素系ガスとして $\text{CCl}_4$  を用い、純粋石英ガラスを作成した。脱水処理、透明化の際の炉内雰囲気は、He 10リットル/分、 $\text{CCl}_4$  20cc/分、 $\text{O}_2$  60cc/分である。この母材のCl量は0.05重量%であった。次にこのコアロッドを直径5mmに延伸したのち、その周りに外付け法により $\text{SiO}_2$  ガラス微粒子を140mm厚に堆積させた。該母材を1350℃に維持された炉内に挿入し、He 10リットル/分、 $\text{SiF}_4$  300cc/分を供給して、フッ素添加した後、同雰囲気にて炉温を1550℃に昇温して透明ガラス化した。こうして得られたコアークラッドを有する母材を外径125μmのファイバにし、特性を調べた。

【0010】実施例1、2と比較例1から作製されたファイバ特性の比較

以上のようにして得たCl量の異なる3本のファイバについて、各々残留応力、比屈折率差、ファイバ構造 (λc, MFD) を調べた結果を、図1~図3に比較して示す。図1から判るように、純粋石英ガラス中のCl量が多いほど、線引後の残留応力が小さくなる。即ち、Cl量が多い母材ほど石英ガラスの粘度が小さくなると推定

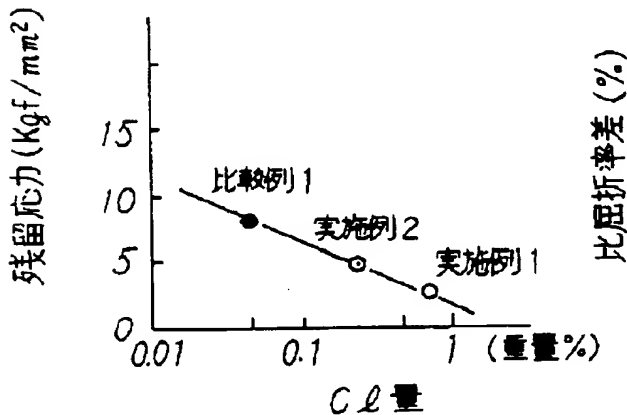
される。ファイバ内残留応力が少なくなった結果、図 2 に示すように、コアークラッドの比屈折率差は、C l 量が多いほど高くなっていて、プリフォームでの測定値に近い。図 3 は C l 量の異なる各々のファイバの  $\lambda_c$ 、MFD 測定結果を示したものである。図 3 から明らかなように、C l 量が多いファイバほど、比屈折率差はプリフォームの段階での測定値に近いことから、 $\lambda_c$ 、MFD は予測値に近く、変動幅が小さい。

【 0 0 1 1 】

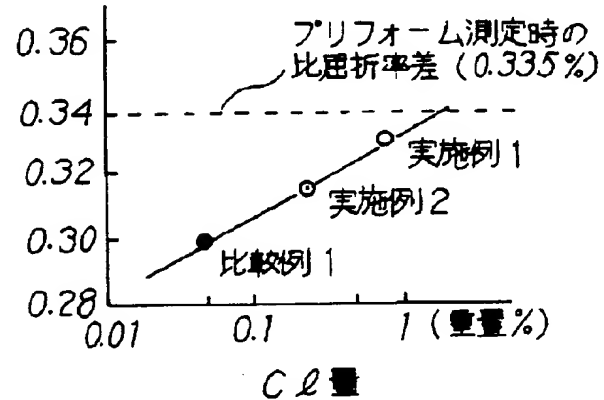
【発明の効果】以上示したように、本発明によれば純粋石英ガラス中のハロゲン量、特に C l 量を多くすることにより純粋石英コアシングルモードファイバのコア部の粘性を上げることができ、その結果、線引時に生じる残留応力を低減することができる。従って、線引後のコアークラッド比屈折率差はプリフォーム段階での実測値とほぼ一致し、 $\lambda_c$ 、MFD 特性も予測値とほぼ一致させることが可能となり、極めて効果的である。

【図面の簡単な説明】

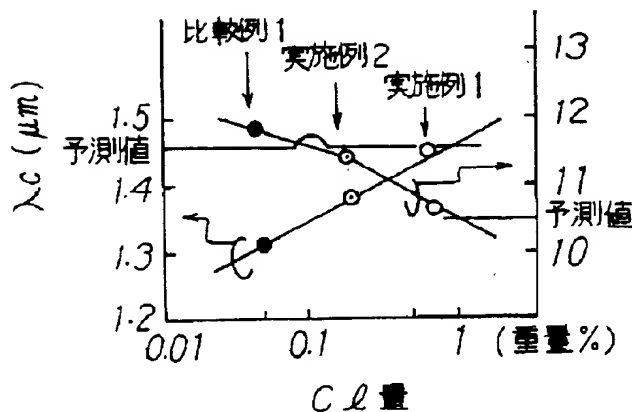
【図 1】



【図 2】

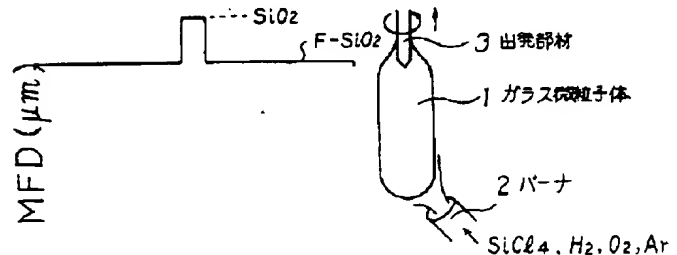


【図 3】



【図 4】

【図 5】



【図 6】

